

(51)

(11)

Int. Cl. 2:

C 09 J 3-00

C 09 K 3-10

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 2441943 A1

(11)

Offenlegungsschrift 24 41 943

(21)

Aktenzeichen:

P 24 41 943.0-43

(22)

Anmeldetag:

2. 9. 74

(43)

Offenlegungstag:

11. 3. 76

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

(54)

Bezeichnung:

Anaerob härtende Klebstoffe und Dichtungsmittel

(71)

Anmelder:

Henkel & Cie GmbH, 4000 Düsseldorf

(72)

Erfinder:

Gruber, Werner, Dipl.-Chem. Dr.; Galinke, Joachim, Dipl.-Chem. Dr.;
4000 Düsseldorf; Keil, Jürgen, Dipl.-Chem. Dr., 4019 Monheim

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DT 2441943 A1

2441943

Düsseldorf, den 28. August 1974
Henkelstraße 67

Henkel & Cie GmbH
Patentabteilung
Dr. SchOe/Bk

P a t e n t a n m e l d u n g

NACHGERICHT

D 5006

Anaerob härtende Klebstoffe und Dichtungsmittel

Die Erfindung betrifft unter Sauerstoffausschluß beschleunigt erhärtende Systeme auf Basis von (Meth)-acrylsäureestern und organischen Peroxiden, insbesondere Hydroperoxiden, die als anaerobe Klebstoffe, Dichtungsmittel und dergleichen bekannt sind. Sie werden vorzugsweise in lösungsmittelfreier Form für die genannten Zwecke verwendet.

Als wesentliche Bestandteile enthalten diese Systeme monomere oder oligomere (Meth)-acrylsäureester von ein- oder mehrwertigen Alkoholen sowie Peroxid bzw. Hydroperoxid. Damit bei Ausschluß von Sauerstoff eine genügend schnelle Härtung einsetzt, fügt man den Systemen Beschleuniger zu. Für diesen Zweck sind beispielsweise Amine, insbesondere tertiäre Amine, Carbonsäurehydrazide, N,N'-Dialkylhydrazine oder Carbonsäuresulfimide bekannt. Viele dieser Beschleuniger bewirken jedoch, daß die Klebstoffe bei der Lagerung vorzeitig polymerisieren und damit unbrauchbar werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, solche Verbindungen zu finden, die die vorzeitige Polymerisation derartiger Klebstoffe bzw. Dichtungsmassen in Gegenwart von geringen Mengen Luft verhindern, gleichzeitig aber die Aushärtungsgeschwindigkeit bei Anwendung unter anaeroben Bedingungen nicht beeinträchtigen.

Erfindungsgemäß enthalten die anaerob härtenden Klebstoffe und Dichtungsmassen auf Basis von (Meth)-acrylestern organische Percarbonsäuren. Ihr Zusatz soll sich auf 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 0,1 bis 5 Gewichtsprozent,

609811/0816

2

bezogen auf den (Meth)-acrylester, belaufen. Die Menge variiert hinsichtlich der weiteren Hilfsstoffe wie insbesondere den jeweiligen Beschleunigern. Die erfindungsgemäßen Persäuren verhindern die vorzeitige Polymerisation der anaerob härtenden Klebstoffe und Dichtungsmittel auf Basis von (Meth)-acrylaten und erlauben somit die Herstellung lagerungsstabiler Produkte. Gleichzeitig zeigen sie aber noch die günstige Eigenschaft, daß sie die Aushärtungszeit bei der Anwendung wesentlich verkürzen. Diesen Persäuren kommt somit eine Doppelfunktion zu.

Als Persäuren kommen sowohl aliphatische wie aromatische Persäuren infrage, die gegebenenfalls auch substituiert sein können. Beispielsweise seien genannt Perbenzoesäure oder Perphthalsäure. Unter den aliphatischen sind die Monopercarbonsäuren bevorzugt, die 2 bis 8 Kohlenstoffatome im Alkylrest aufweisen. Aus praktischen Erwägungen ist die Peressigsäure bevorzugt, die vorzugsweise als Lösung in Eisessig eingesetzt wird.

Die anaeroben Systeme aus (Meth)-acrylestern sind seit längerem bekannt. Derartige Systeme sind aufgebaut beispielsweise aus (Meth)-acrylsäureestern von mehrwertigen Alkoholen, wie Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Polyäthylenglykol, Glycerin, Pentandiol, Di-, Tri-, oder Tetrapropylenglykol oder auch den (Meth)-acrylsäureestern von dimerisiertem oder polymerisiertem Cyclopentadien oder von Tetrahydrofurfurylalkohol oder Cyclopentanol oder Cyclohexanol. Eine weitere Gruppe anaerob härtender Klebstoffe stellen die Umsetzungsprodukte aus Glycidyläthern mehrwertiger Phenole mit Acrylsäure bzw. Methacrylsäure dar.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil der anaerob härtenden Systeme sind die Peroxidinitiatoren. Es handelt sich hier

in erster Linie um Hydroperoxide, die sich von Kohlenwasserstoffen ableiten, welche eine Kettenlänge von 3 bis 18 Kohlenstoffatomen aufweisen. Beispielsweise sind geeignet Cumolhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Methyläthylketonhydroperoxid, Diisopropylbenzolhydroperoxid. Weiter sind auch solche Peroxide geeignet, die bei einer Temperatur zwischen etwa 80 und 140 °C eine Halbwertszeit von 10 Stunden haben. Hier kommen in Betracht tert.-Butylperbenzoat, Di-tert.-butyl-diperoxyphthalat, 2,5-Dimethyl-2,5-bis-(tert.-butylperoxy)-hexan, Bis-(1-hydroxy-cyclohexyl)-peroxid, tert.-Butylperoxyacetat, 2,5-Dimethylhexyl-2,5-di-(peroxybenzoat), tert.-Butylperoxy-isopropylcarbonat, n-Butyl-4,4-bis-(tert.-Butylperoxy)-valerat, 2,2-Bis-(tert.-butylperoxy)-butan und Di-tert.-butylperoxid.

Die Peroxide sollen in einer Menge von 0,1 bis 20 %, insbesondere 1,0 bis 10 %, bezogen auf das Gesamtgemisch, vorhanden sein. Sie werden meist als phlegmatisierte Lösungen oder Pasten eingesetzt, d. h. mit einem relativ geringen Gehalt an inerten Substanzen wie etwa Dimethylphthalat oder Cumol oder dergleichen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein organisches Amin oder Hydrazid oder Sulfimid als Beschleuniger zusammen mit dem erfindungsgemäßen Zusatz verwendet. In diesem Fall zeigen die Systeme ihre besten Eigenschaften bezüglich einer raschen Aushärtungszeit. Als Amine seien N,N-Dimethyl-o-toluidin, N,N-Dimethyl-p-toluidin und Tri-n-butylamin erwähnt. Als Hydrazid kommen infrage die Hydrazide der Monokohlensäureester wie der Äthyl- und tert. Butylester oder das Hydrazid der Essigsäure und der Benzoesäure. Unter den Sulfimiden ist das Benzoesäuresulfimid bevorzugt. Die vorgenannten Verbindungen sollen nur in relativ kleinen Mengen von 0,1 oder bis zu 2,5 Gewichtsprozent verwendet werden.

Schließlich können den erfindungsgemäßen Klebstoffen und Dichtungsmitteln auch Verdickungsmittel, Weichmacher, anorganische Füllstoffe und Farbstoffe zugesetzt werden. Als Verdickungsmittel sind geeignet polymere Verbindungen, wie etwa Polymethylmethacrylat, Polyäthylacrylat, Polystyrol, Polyvinylchlorid, synthetischer Kautschuk und dergleichen. Als Füllstoffe eignen sich beispielsweise feinverteiltes Siliciumdioxid, Silikate, Bentonite, Calciumcarbonat, Titandioxid.

Die erfindungsgemäßen anaeroben Klebstoffe und Dichtungsmassen lassen sich in nur teilweise gefüllten Flaschen aus Glas, Polyäthylen oder dergleichen monatelang unverändert aufbewahren. Ein relativ geringer Sauerstoffpartialdruck ist ausreichend, um die Polymerisation zu inhibieren. Es hat sich, wie in anderen Fällen, auch hier als zweckmäßig erwiesen, die Flaschen einzufärben, um somit kurzweiliges Licht fernzuhalten. Dadurch wird die Stabilität günstig beeinflusst.

Die anaerob härtenden Klebstoffe finden in der Technik Anwendung zum Verkleben von Blechen bzw. Metallteilen aus verschiedensten Materialien oder auch zur Befestigung von Gewinden, zum Abdichten von Rohrverbindungen und dergleichen mehr. Durch die erfindungsgemäße Kombination ist es nicht erforderlich, auch bei relativ inaktiven Metalloberflächen noch einen zusätzlichen Beschleuniger aufzubringen. Selbstverständlich ist es möglich, auch mit an sich bekannten Hilfsmitteln, beispielsweise durch geringes Erwärmen, die Aushärtung zu beschleunigen.

Im allgemeinen werden bei Anwendung der erfindungsgemäßen anaeroben Klebstoffe bereits nach wenigen Minuten sogenannte handfeste Verbindungen erreicht. Hervorzuheben ist, daß die Zeit zur Erreichung einer wirklichen Festigkeit,

609811/0816

5

die eine praktische Handhabung ermöglicht, nämlich ein Drehkraftmoment von mindestens 50 kpcm zum Aufbrechen von Schraubverbindungen, zwischen ca. 10 und 30 Minuten liegt.

Abschließend wird noch bemerkt, daß vermutlich die Persäure mit dem im Gemisch vorliegenden tert. Amin zumindest partiell unter Bildung des entsprechenden Aminoxids reagiert. Aminoxid hat zwar eine gewisse stabilisierende Wirkung, vermag aber nicht die Aushärtungszeiten so erheblich zu verkürzen, wie dies bei Zusatz von tert. Amin und Persäure der Fall ist.

Beispiele 1 bis 16

Jeweils 100 g technisches Polyäthylenglykoldimethacrylat (MG. ca. 330), das 200 ppm Hydrochinon enthielt, wurden unter Rühren mit einem Beschleuniger, 1,1 g N,N-Dimethyl-p-toluidin und 5,5 g 70%igem handelsüblichen Cumolhydroperoxid in der angegebenen Reihenfolge versetzt. Zuletzt wurde Peressigsäure zugefügt. In der nachfolgenden Tabelle 1 ist in der ersten Spalte die laufende Nummer des Beispiels angegeben. Es folgen in den nächsten Spalten der Beschleuniger und die zugegebene Menge an 40%iger Peressigsäure (in Eisessig).

T a b e l l e 1

Bei- spiel	Beschleuniger	Peressigsäure
1	0,25 g Essigsäurehydrazid	1,1 g
2	1,1 g Essigsäurehydrazid	1,1 g
3	0,55 g Essigsäurehydrazid	1,1 g
4	0,10 g Essigsäurehydrazid	1,1 g
5	2,2 g Essigsäurehydrazid	0,55 g
6	2,2 g Essigsäurehydrazid	0,25 g
7	1,1 {g Carbazid des Äthyl-	1,1 g
8	1,1 {g esters der Kohlensäure	0,55 g
9	1,1 {g Carbazid des tert.-Butyl-	1,1 g
10	0,25 {g esters der Kohlensäure	0,55 g
11	1,1 g Benzoessäurehydrazid	1,1 g
12	1,1 g Benzoessäurehydrazid	0,55 g
13	1,1 g Benzoessäuresulfimid	0,5 g
14	0,5 g Benzoessäuresulfimid	0,25 g
15*	1,1 g Carbazid des Äthylesters der Kohlensäure	0,55 g
16	--	0,25 g

Die Formulierungen der Beispiele 1 bis 16 wurden untersucht auf
 Handfestigkeit (A)
 Zeitdauer bis zum Erreichen eines Drehmoments von 50 kpcm (B)
 Festigkeit nach 24 Stunden (C)
 Stabilität bei 80°C (D)

* ohne Dimethyltoluidin

609811/0816

7

A) Handfestigkeitsprüfung

Bei der Handfestigkeitsprüfung werden mehrere Tropfen der anaerob härtenden Masse auf die Gewindegänge einer entfetteten Schraube (M 10 x 30 DIN 933 - 8.8) aufgebracht und anschließend mit der dazugehörenden Mutter zusammengeschraubt. Von Zeit zu Zeit wird die Mutter etwas gegen die Schraube gedreht, um festzustellen, von welcher Zeit an die Mutter sich nicht mehr von Hand auf der Schraube drehen läßt. Die bis dahin verstrichene Zeitspanne als Maß für die Handfestigkeit ist in der nachstehenden Tabelle 2 in der zweiten Spalte wiedergegeben.

B) Zeitdauer bis zum Erreichen eines Drehmoments von wenigstens 50 kpcm

Die Festigkeitsprüfung wird an entfetteten Schrauben (M 10 x 30 DIN 933-8.8) und Muttern durchgeführt. Nach dem Zusammenfügen der mit einigen Tropfen Klebstoff versehenen Schraube mit der dazu passenden Mutter wird in Abständen von einigen Minuten mit einem Drehmomentschlüssel die zum Aufbrechen der Klebverbindung notwendige Drehkraft bestimmt. Als Maß für die Festigkeit wird die Zeit angesehen, nach der eine Drehkraft von 50 kpcm oder mehr gefunden wurde. Mittelwerte von 5 Messungen sind in Spalte 3 der Tabelle 2 aufgeführt.

C) Festigkeit nach 24 Stunden

An verklebten Schrauben und Muttern wurde nach 24-stündiger Lagerung bei Raumtemperatur mittels eines Drehmomentschlüssels die Drehkraft in kpcm bestimmt, die zum Aufbrechen der Bindung benötigt wird. Sie ist in der Spalte 4 der Tabelle 2 wiedergegeben.

8

D) Stabilität

Bei der Stabilitätsprüfung wurde ein 10 cm langes und 10 mm weites Reagenzglas zu 9/10 mit der Mischung nach Beispiel 1 bis 12 gefüllt und in ein auf 80° C gehaltenes Bad eingehängt. Die Zeitspanne vom Einhängen bis zur ersten Gelbildung wurde gemessen. Alle Proben waren 1 Std. noch gelfrei. Die Werte hinsichtlich der Handfestigkeit, des Zeitpunkts der 50 kpcm-Festigkeit und der Festigkeit nach 24 Stunden waren unverändert. Von einer Fortsetzung der beschleunigten Alterung wurde abgesehen, da diese Prüfung bedeutet, daß die Produkte bei Raumtemperatur in der Regel mehr als ein Jahr unverändert haltbar sind.

T a b e l l e 2

Bei- spiel	Handfestigkeit Minuten	50 kpcm Drehmoment Minuten	Festigkeit nach 24 Stunden kpcm
1	5	15	160
2	5	15	160
3	5	10	140
4	7	15	100
5	5	15	120
6	5	30	100
7	2	15	120
8	2	15	120
9	5	15	150
10	3	20	130
11	7	30	140
12	7	45	140
13	8	20	140
14	5	20	140
15	10	40	110
16	10	45	90

609811/0816

5d1098

ORIGINAL INSPECTED

9

NACHGERECHT

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Anaerob härtende Klebstoffe und Dichtungsmittel auf der Basis von (Meth)-acrylestern und organischen Peroxiden, insbesondere Hydroperoxiden sowie üblichen Hilfsstoffen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an organischen Percarbonsäuren.
2. Anaerob härtende Klebstoffe und Dichtungsmittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an organischen Persäuren in einer Menge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere von 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf den (Meth)-acrylester.
3. Anaerob härtende Klebstoffe und Dichtungsmittel nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an aliphatischen Percarbonsäuren, insbesondere aliphatischen Monopercarbonsäuren mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest.
4. Anaerob härtende Klebstoffe und Dichtungsmittel nach Anspruch 1 bis 3, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Peressigsäure, gelöst in Eisessig.